

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

Offenlegungsschrift  
10 DE 44 19 533 A 1

21 Aktenzeichen: P 44 19 533.8  
22 Anmeldetag: 3. 6. 94  
43 Offenlegungstag: 7. 12. 95

51 Int. Cl. 6:  
**C 09 B 67/24**  
C 09 D 11/08  
D 06 P 1/38  
D 06 P 3/66  
D 06 P 3/82  
B 01 D 19/04  
// C 09 B 62/503,  
62/04, 62/20, 62/465,  
29/00, 31/00, 33/00,  
35/00, 45/00, 1/00,  
3/00, 5/00, 50/00,  
47/04, 23/14, 57/02,  
11/04, B 01 F 17/42,  
17/38, 17/10

DE 44 19 533 A 1

71 Anmelder:  
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

72 Erfinder:  
Hohmann, Kurt, 63263 Neu-Isenburg, DE; Mischke,  
Peter, Dr., 65812 Bad Soden, DE; Pelster, Gerd, 65779  
Kelkheim, DE; Mach, Horst-Roland, 61479  
Glashütten, DE

54 Verfahren zur Vermeidung der Griffverhärtung beim Bedrucken und Färben von cellulosehaltigen Textilien

57 Cellulosehaltige Textilien werden ohne Griffverhärtung mit Mehrfachanker-Reaktivfarbstoffen bedruckt oder gefärbt, indem man eine Reaktivfarbstoffpräparation verwendet, die 0,5 bis 10 Gew.-% eines Tensids und 0 bis 10 Gew.-% eines Entschäumungsmittels enthält.

DE 44 19 533 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 95 508 049/361

13/34

## Beschreibung

Die Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der Präparationen von wasserlöslichen Reaktivfarbstoffen und deren Verwendung zum Bedrucken und Färben von cellulosehaltigen Fasermaterialien.

Reaktivfarbstoffe werden industriell in großem Umfang produziert und angewendet, z. B. zur Herstellung von Klotz- und Färbeflotten und zur Herstellung von Druckpasten, mit denen textile Materialien gefärbt und bedruckt werden.

Neben den vielfältigen, heute geforderten Echtheiten spielt zusätzlich der Warengriff bei der Bewertung einer hochwertigen Qualität des bedruckten und gefärbten Fasermaterials eine wichtige Rolle, da weiche, fließende textile Flächengebilde vom Endverbraucher gewünscht sind.

Es ist seit langem bekannt, daß es beim Färben, insbesondere aber beim Bedrucken, zu Verhärtungen des Warengriiffs kommen kann. Der Grad der Griffverhärtung hängt von verschiedenen Einflußgrößen ab:

Zum einen ist die Griffverhärtung produktspezifisch und tritt im wesentlichen bei Regeneratcellulose, weniger bei Baumwolle auf. Weiterhin wird die Griffverhärtung bei Doppelanker- und Mehrfachanker-Farbstoffen beobachtet. Gerade diese Farbstoffe gewinnen zunehmend an Bedeutung, da aufgrund ihrer hohen Fixiergrade wenig Farbstoff ins Abwasser gelangt und sie sich deshalb ökologisch günstiger verhalten. Um die Griffverhärtung auszuschließen, hat man sich bisher so beholfen, daß man insbesondere im Textildruck monoreaktive Farbstoffe eingesetzt hat unter Billigung einer höheren Belastung der Abwässer.

Die Griffverhärtung ist im Textildruck weiterhin abhängig von der Wahl des Verdickungsmittels. So zeigen hochviskose Alginat-Verdicker eine deutliche Zunahme der Verhärtung im Vergleich zu mittel- und niedrigviskosen Alginat-Verdickungen.

Desgleichen bewirken Kernmehlether und Carboxymethylcellulose für sich allein oder in Mischung mit Alginatverdickungen einen deutlich härteren Warengriff. Auch der Einsatz verschiedener synthetischer Verdickungsmittel führt häufig zu deutlicher Griffverhärtung.

Weiterhin spielt bei der Verhärtung der Textilien die Trocknungstemperatur eine wichtige Rolle. Wenn Textildrucke bei Temperaturen von oberhalb 130°C getrocknet (übergetrocknet) werden, beeinflußt dies den Warengriff an den bedruckten Stellen negativ infolge Verkrustung des Druckfilms.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, durch Hilfsmittelzusätze zu Druckpasten die Griffverhärtung zu reduzieren. Als Hilfsmittel wird z. B. Harnstoff vorgeschlagen, der bei Einsatzmengen oberhalb von 120 bis 200 g pro kg Druckpaste eine merkliche Griffverbesserung ergibt. Nachteilig sind jedoch die vom hohen Einsatz an Harnstoff resultierenden Umweltprobleme infolge der hohen Stickstoff-Belastung der Abwässer und die anwendungstechnischen Probleme infolge Reservierung der Reaktivfarbstoffe durch die Ammoniak-Bildung und durch die Entstehung von Biuret bei höheren Temperaturen (2-Phasen-Druckverfahren/ neutrale Druckpaste). Durch Ammoniak- und Biuret-Bildung tritt teilweise Inaktivierung der Reaktivgruppen ein und damit eine Minderung der Fixierausbeute (uneigale Drucke).

Auch die Verwendung von Druckölen auf Mineralöl-Basis, die gleichzeitig auch Emulgatoren enthalten, bringen nicht den optimal gewünschten Effekt und stellen eine deutliche Umweltbelastung dar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Farbstoff-Einstellungen zu entwickeln, mit deren Hilfe die sonst übliche nachteilige Griffverhärtung beim Färben und vor allem beim Bedrucken von cellulosehaltigen textilen Materialien, insbesondere aus Regeneratcellulose, sicher vermieden werden kann und ein einwandfreier weicher Warengriff resultiert.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Drucke und Färbungen unter Zusatz der nachstehend beschriebenen Hilfsmittel besonders auf Regeneratcellulose zu einem weichen Warengriff führen, der sich praktisch nicht oder nicht wesentlich von unbedruckter Ware unterscheidet.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Vermeidung der Griffverhärtung beim Bedrucken oder Färben von cellulosehaltigen textilen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß das Bedrucken oder Färben des textilen Materials mit einer Farbstoffpräparation durchgeführt wird, die im wesentlichen aus einem oder mehreren Reaktivfarbstoff(en) mit mindestens zwei Reaktivgruppen, 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-%, eines Tensids, vorzugsweise eines nichtionischen Tensids, und 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 6 Gew.-%, eines Entschäumungsmittels oder Entschäumungsmittelgemisches besteht, jeweils bezogen auf das Gewicht des oder der Reaktivfarbstoffe.

Im Falle einer nur geringen Schaumbildung kann auf die Zugabe des Entschäumungsmittels verzichtet werden.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine Farbstoffpräparation, bestehend im wesentlichen aus einem oder mehreren Reaktivfarbstoffen mit mindestens zwei Reaktivgruppen, 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-%, eines Tensids, bevorzugt eines nichtionischen Tensids, und 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 6 Gew.-%, eines Entschäumungsmittels oder Entschäumungsmittelgemisches.

Tenside, die einen weichen Warengriff erzeugen, sind beispielsweise: Fettalkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Cetylalkohol, Anlagerungsprodukte von vorzugsweise 2 bis 40 Alkylenoxid-Einheiten, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an gesättigte oder ungesättigte C<sub>8</sub>—C<sub>22</sub>-Monoalkohole, wie beispielsweise Kokosfettalkohole, Stearylalkohole oder Oleylalkohole, an Fettsäuren, an Fettamiden oder an Fettaminen mit jeweils 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder an Phenylphenol oder an C<sub>4</sub>—C<sub>12</sub>-Alkylphenolen, wie beispielsweise Nonylphenol oder Tributylphenol; Blockpolymerisate aus 10 bis 50 Gew.-% Ethylenoxid-Einheiten und 90 bis 50 Gew.-% Propylenoxid-Einheiten mit einem Molekulargewicht von 250 bis 5000; C<sub>12</sub>—C<sub>18</sub>-Alkyl-N-methylgluconamide; Sulfonrnsäure derivative von ethoxylierten Nonylphenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten und die in der DE-A-21 32 403 beschriebenen Sulfobernsteinsäurehalbester.

Bevorzugte Tenside sind beispielsweise (EO bedeutet Ethylenoxid):

Kokosfettalkoholpolyglykolether mit 5 bis 20 EO-Einheit n,

Stearylalkoholpolyglykolether mit 5 bis 50 EO-Einheiten,  
 Oleylalkoholpolyglykolether mit 2 bis 23 EO-Einheiten,  
 Isotridecylalkoholpolyglykolether mit 3 bis 15 EO-Einheiten,  
 Kokosfettsäurepolyglykolester mit 5 bis 20 EO-Einheiten,  
 Stearinsäurepolyglykolester mit 5 bis 20 EO-Einheiten,  
 Ölsäurepolyglykolester mit 5 bis 20 EO-Einheiten,  
 Laurylalkoholpolyglykolphosphorsäureester,  
 Rizinusölpolyglykolester mit 10 bis 40 EO-Einheiten,  
 Nonylphenolpolyglykolether mit 5 bis 25 EO-Einheiten,  
 Blockpolymerisate, die zu 10 bis 50 Gew.-% aus Ethylenoxid- und zu 50 bis 90 Gew.-% aus Propylenoxid-Einheiten aufgebaut sind und ein Molekulargewicht von 250 bis 5000, insbesondere 350 bis 2500, besitzen; und  $C_{12}$ — $C_{16}$ -Alkyl-N-methylgluconamide.

Die erfindungsgemäß verwendeten Tenside können einzeln oder vorteilhaft zu zweien oder mehreren in Mischung eingesetzt werden.

Da die meisten erfindungsgemäß eingesetzten Tenside zur Schaumbildung neigen, müssen meist Entschäumungsmittel zugesetzt werden, wie beispielsweise solche auf Basis von Acetylendiol, wie beispielsweise 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol in Substanz oder als Lösung in Ethylenglykol, Ethylhexanol, Butoxyethanol, Propylenglykol, Isopropanol oder Dipropylenglykol; weiterhin Ethylhexanol, Octanol,  $C_1$ — $C_4$ -Alkylphosphorsäureester, wie beispielsweise Tri-n-butylphosphat oder Tri-isobutylphosphat; perfluorierte  $C_6$ — $C_{10}$ -Alkylphosphonsäuren und perfluorierte  $C_6$ — $C_{10}$ -Alkylphosphonsäuren sowie Mischungen der genannten Verbindungen sowie Entschäumungsmittel auf Silicon-Basis, die insbesondere in Mischung mit Emulgatoren angewandt werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Farbstoffe sind üblicherweise zum Bedrucken und Färben von cellulosehaltigen Textilmaterialien verwendete Reaktivfarbstoffe, die aber aus den eingangs genannten Gründen zwei oder mehr Reaktivgruppen enthalten und mit der Cellulose über ihre Reaktivgruppen eine chemische Bindung eingehen.

Faserreaktive Gruppen sind beispielsweise solche aus der Vinylsulfonyl- und Vinylsulfonamid-Reihe, der halogensubstituierten s-Triazinylamino- und der halogensubstituierten Pyrimidylamino-Reihe und aus der Reihe der gegebenenfalls halogensubstituierten aliphatischen Carbonamide, wie der Chloracetamid-, der Acryloylamid-, der  $\beta$ -Brompropionylamid- oder der  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionylamid-Rest. Diese faserreaktiven Gruppen können außer über eine Aminogruppierung auch über ein aliphatisches, aromatisches oder araliphatisches Brückenglied oder über ein mit einem Carbonamid- oder Sulfonamid-Rest verbundenen Alkylrest als Brückenglied an den eigentlichen Farbstoffrest gebunden sein. Solche faserreaktiven Gruppierungen sind zahlreich in der Literatur bekannt, wie beispielsweise aus der DE-A-22 01 280, DE-A-29 27 102, DE-A-12 65 698, DE-A-26 14 550, EP-A-0 040 806, EP-A-0 040 790, EP-A-070 807, EP-A-0 141 367, EP-A-0 144 766, EP-A-0 361 440, EP-A-0 374 758 und EP-A-0 377 166 sowie der in diesen Schriften erwähnten Literatur.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Reaktivfarbstoffe können den unterschiedlichsten chemischen Klassen angehören, wie den Monoazo-, Disazo- oder Trisazofarbstoffen, die nach ihrer Synthese auch in Metallkomplex-Derivate, wie in ihre 1 : 1-Kupfer-, 1 : 2-Chrom- und 1 : 2-Kobaltkomplex-Azofarbstoffe übergeführt werden können, den Anthrachinon-Farbstoffen, den Kupferformazanfarbstoffen, den Phthalocyanin-Farbstoffen, wie beispielsweise den Kupfer- und Nickel-Phthalocyaninfarbstoffen, den Dioxazin-, den Stilben-, Cumarin- und Triphenylmethanfarbstoffen.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffpräparationen können die Doppelanker- oder Mehrfachanker-Reaktivfarbstoffe einzeln oder in Mischung miteinander oder in Mischung mit monoreaktiven Farbstoffen enthalten. Die Farbstoffpräparationen enthalten den oder die Reaktivfarbstoffe in üblichen Konzentrationen, bevorzugt 5- bis 40gew.-%ige Lösungen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Reaktivfarbstoffpräparation, indem man die einzelnen vorstehend beschriebenen Komponenten homogen miteinander mischt und die erhaltene Mischung gegebenenfalls einer Sprühtrocknung oder Sprühgranulierung unterwirft. Auf diese Weise erhält man flüssige oder feste pulverförmige oder granulatförmige Reaktivfarbstoffpräparationen.

Das Färben von cellulosehaltigen Textilien mit einer erfindungsgemäßen Reaktivfarbstoffpräparation erfolgt nach üblichen Methoden, beispielsweise nach Klotzfärbeverfahren.

Cellulosehaltige Textilien sind beispielsweise solche aus Regeneratcellulose oder nativen Cellulosefasern und deren Mischungen mit synthetischen Fasern.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin eine Druckpaste, bestehend im wesentlichen aus der erfindungsgemäßen Reaktivfarbstoffpräparation und einer üblichen Alginatverdickung, beispielsweise Na-Alginat.

Die Druckpaste kann hergestellt werden, indem man die Tenside und Entschäumungsmittel zunächst einer Alginat-Stammverdickung zusetzt und anschließend mit dem oder den Reaktivfarbstoffen mischt, oder indem man die Reaktivfarbstoffpräparation mit einer Alginatverdickung mischt.

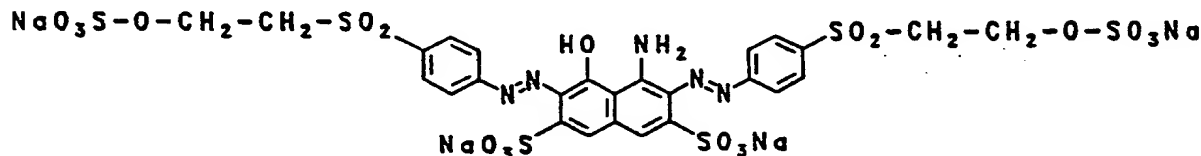
Das Bedrucken von cellulosehaltigen Textilien mit einer erfindungsgemäßen Druckpaste erfolgt nach der Methode des Einphasendrucks oder des Zweiphasendrucks. Das einphasige Bedrucken von cellulosehaltigen Textilmaterialien im Direktdruck mit Reaktivfarbstoffen ist seit längerer Zeit bekannt. Im Gegensatz zu zweiphasigen Druckverfahren, bei denen die Druckfarbe ohne das alkalische Fixierhilfsmittel zugesetzt und dieses erst in einem separaten Arbeitsgang, also in einer zweiten Phase, auf die bedruckte und getrocknete Ware aufgebracht wird, enthalten die Druckpasten im Falle einphasiger Applikation unmittelbar das zur Fixierung der Reaktivfarbstoffe auf den bedruckten Cellulosefasern notwendige Alkali, herkömmlich rweise in Form von

Natriumbicarbonat oder Soda. Nach dem Druckvorgang und Trocknen werden solche einphasigen Druckerzeugnisse durch Behandlung mit Sattedampf bei 100° bis 106° C fixiert.

In den nachfolgenden Beispielen sind Teile Gewichtsteile, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis wie Kilogramm zu Liter. EO bedeutet Ethylenoxid.

#### Beispiel 1

a) 948 Teile einer Farbstofflösung, die 27% des Farbstoffes C.I. Reactiv Black 5:



enthält, werden unter Rühren bei ca. 50°C nacheinander mit 44,5 Teilen eines Ethylenoxid-Propylenoxid-Polymerisationsproduktes, das 60% Polypropylenoxid (Molmasse 1750) und 40% EO im Molekül enthält, und 7,5 Teilen 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol versetzt.

Unter Abkühlen auf Raumtemperatur wird 2 bis 3 Stunden nachgerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist.

b) Zu 140 bis 180 g der vorstehend hergestellten Reaktivschwarz-Farbstoffpräparation werden am Schnellrührer zugegeben:

100 g	Harnstoff
200 g	entmineralisiertes Wasser (40°C)
420 g	niedrigviskose Alginatverdickung (8,5%)
50 g	m-nitrobenzolsulfosaures Natrium (als wäßrige Lösung 1 : 4)
25 g	NaHCO <sub>3</sub>
65—25 g	Wasser oder Verdickung
1 000 g	Druckpaste.

Im Einphasen-Reaktivdruck auf Regeneratcellulose werden marineblaue bis schwarze Textildrucke ohne Griffverhärtung erhalten.

c) Man bedruckt ein textiles Material aus Cellulose mit einer Druckpaste, die durch intensives Verrühren der nachstehend angegebenen Bestandteile homogenisiert wird.

Zu 140 bis 180 g der in a) hergestellten Reaktivschwarz-Farbstoffpräparation werden am Schnellrührer zugegeben:

300 g	Wasser, 40°C
420 g	niedrigviskose Alginatverdickung (8,5%)
50 g	m-nitrobenzolsulfosaures Natrium (als wäßrige Lösung 1 : 4)
2 g	Mononatriumphosphat
88—48g	Wasser oder Verdickung
1 000 g	Druckpaste.

Im Zweiphasen-Reaktivdruck werden marineblaue bis schwarze Textildrucke ohne Griffverhärtung erhalten.

d) Man bedruckt textiles Material aus Cellulose mit einer Druckpaste, die durch intensives Verrühren der nachstehend angegebenen Bestandteile homogenisiert wird.

Zu 140 bis 180 g einer Lösung, die 27% des Farbstoffes C.I. Reactive Black 5 enthält, werden am Schnellrührer zugegeben:

100 g	Harnstoff
200 g	Wasser, 40°C
420 g	Stammverdickung
50 g	m-nitrobenzolsulfosaures Natrium (als wäßrige Lösung 1 : 4)
25 g	Natriumbicarbonat
65—25g	Wasser oder Verdickung
1 000 g	Druckpaste.

Stammverdickung für Ein- und Zweiphasen-Druckverfahren

848,88 g	Kaltes Wasser
5,00 g	kondensierte Phosphate, z. B. Calgon
0,12 g	Konservierungsmittel auf Basis von Dithiocarbamaten und Benzimidazol-Derivaten
100,00 g	niedrigviskose Alginatverdickung
30,00 g	Printol S
7,00 g	Fettalkohol mit 40 EO-Einheiten
7,00 g	Ethylenoxid-Propylenoxid-Polymerisat (40% EO)
2,00 g	Perfluorierte Alkylphosphonsäuren/Alkylphosphonsäuren
1 000 g	

Im Ein- und Zweiphasendruck werden marineblaue bis schwarze Drucke mit weichem Griff erhalten. Vergleichsdrucke mit der gleichen Farbstofflösung ohne Tensidzusatz ergeben ein deutlich schlechteres Griffverhalten.

#### Beispiele 2 bis 7

In analoger Weise wie in Beispiel 1a wird eine Reaktivschwarz-Farbstoffpräparation hergestellt, wobei anstelle des dort eingesetzten Tensids jeweils die folgenden Tenside verwendet werden:

Beispiel	Teile	Tensid	Anzahl EO-Einheiten
2	44,5	Ethoxyliertes Pflanzenöl	40 EO
3	44,5	Nonylphenolpolyglykolether	10 EO
4	44,5	Stearylalkoholpolyglykolether	18 EO
5	44,5	Kokosfettsäurepolyglykolester	8 EO
6	44,5	Kokosfettsäurepolyglykolether	6-8 EO
7	22,5	Tributylphenolpolyglykolether	8 EO
	22,5	Isotridecylalkoholpolyglykolether	5 EO

Mit einer analog zu Beispiel 1b hergestellten Druckpaste werden auf Regeneratcellulose marineblaue bis schwarze Textildrucke mit ähnlich gutem Warengriff erhalten.

#### Beispiel 8

472 Teile einer Farbstofflösung, die 27% des Farbstoffes C.I. Reactive Black 5 enthält, werden unter Rühren bei ca. 50°C nacheinander mit  
 12 Teilen eines Ethylenoxid-Propylenoxid-Polymerisationsproduktes, das 60% Polypropylenoxid (Molmasse 1750) und 40% EO im Molekül enthält,  
 12 Teilen ethoxyliertem Pflanzenöl + 40 EO und  
 4 Teilen Triisobutylphosphat  
 versetzt. Unter Abkühlen auf Raumtemperatur wird 2 bis 3 Stunden nachgerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist.

Mit einer analog zu Beispiel 1b hergestellten Druckpaste werden auf Regeneratcellulose marineblaue bis schwarze Textildrucke ohne Griffverhärtung erhalten.

Vergleichsdrucke mit der gleichen Farbstofflösung ohne Tensidzusatz ergeben ein deutlich schlechteres (härteres) Griffverhalten.

#### Beispiele 9 bis 13

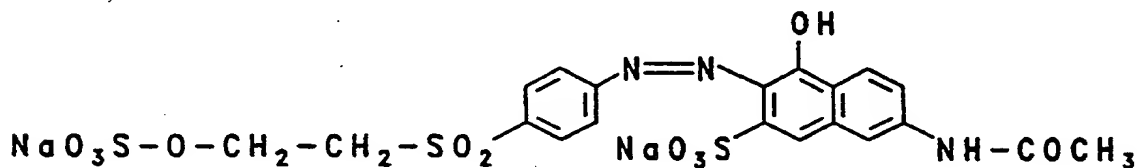
In analoger Weise wie in Beispiel 8 wird eine Reaktivschwarz-Farbstoffpräparation hergestellt, wobei anstelle des dort eingesetzten Tensids jeweils die folgenden Tenside verwendet werden:

Beispiel	Teil	Tensid	Anzahl EO-Einh it n
9	12	Ethoxyliertes Pflanzenöl	40 EO
10	12	Oleylalkoholpolyglykoether	20 EO
11	12	Nonylphenolpolyglykoether	9 % EO
12	12	Isotridecylalkoholpolyglykoether	15 EO
13	6	Stearinsäurepolyglykolester	8 EO
	6	Kokosfettsäurepolyglykolester	10 EO

Mit einer analog zu Beispiel 1b hergestellten Druckpaste werden auf Regeneratcellulose marineblaue bis schwarze Textildrucke mit ähnlich gutem Warengriff erhalten.

#### Beispiel 14

190 Teile einer Farbstofflösung, die 13,4% des Farbstoffes C.I. Reactive Black 5 und ca. 6,1% Farbstoff C.I. Reactive Orange 72:



enthält, werden unter Rühren bei ca. 25°C nacheinander mit

5 Teilen eines Ethylenoxid-Propylenoxid-Polymerisationsproduktes, das 60% Polypropylenoxid (Molmasse 1750) und 40% EO im Molekül enthält,

3 Teilen ethoxyliertem Pflanzenöl + 40 EO und

2 Teilen einer Lösung eines wassermischbaren Entschäumers auf Basis von perfluorierten Alkyl-Phosphin-/Phosphonsäuren, versetzt. Es wird 2 bis 3 Stunden nachgerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist.

Mit einer analog zu Beispiel 1b hergestellten Druckpaste werden auf Regeneratcellulose marineblaue bis schwarze Textildrucke ohne Griffverhärtung erhalten.

Vergleichsdrucke mit der gleichen Farbstofflösung ohne Tensidzusatz ergeben ein deutlich schlechteres Griffverhalten.

#### Beispiele 15 bis 18

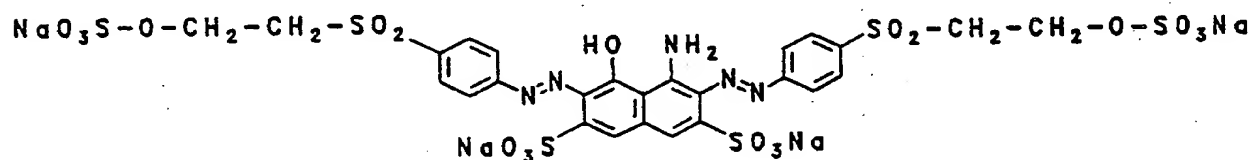
In analoger Weise wie in Beispiel 14 wird eine Reaktivschwarz-Farbstoffpräparation hergestellt, wobei anstelle des dort eingesetzten Tensides jeweils die folgenden Tenside verwendet werden:

Beispiel	Teile	Tensid	Anzahl EO-Einheiten
15	5	Ethoxyliertes Pflanzenöl	30 EO
16	5	Nonylph nopolyglykoether	11 EO
17	5	Stearylalkoholpolyglykoether	20 EO
18	5	Ölsäurepolyglykolester	6 EO

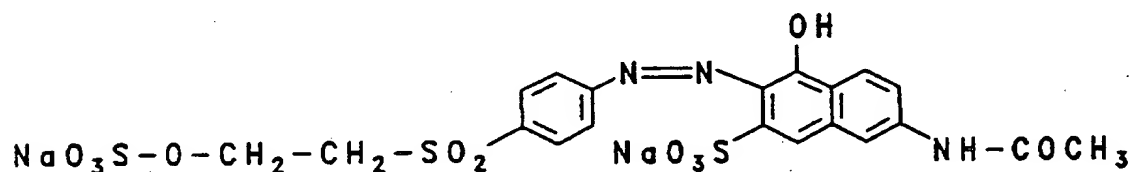
Mit einer analog zu Beispiel 1b hergestellten Druckpaste werden auf Regeneratcellulose marineblaue bis schwarze Textildrucke mit ähnlich gutem Warengriff erhalten.

#### Beispiel 19

190 Teile einer Farbstofflösung, die 13,4% des Farbstoffes C.I. Reactive Black 5:



und ca. 6,1% Farbstoff C.I. Reactive Orange 72:



enthält, werden unter Rühren bei ca. 25°C nacheinander mit 2 Teilen eines Ethylenoxid-Propylenoxid-Polymerisationsproduktes, das 60% Polypropylenoxid (Molmasse 1750) und 40% EO im Molekül enthält,

2 Teilen ethoxyliertem Pflanzenöl + 40 EO,

1 Teil Kokosfettsäurepolyglykolester + 8 EO,

1 Teil Kokosfettalkoholpolyglykoether + 8 EO,

1 Teil Stearinsäurepolyglykolester + 10 EO,

1 Teil Laurylalkoholpolyglykolphosphorsäureester und

2 Teilen Entschäumer, bestehend aus einer Lösung eines wassermischbaren silikonfreien Entschäumers auf Basis eines fluorhaltigen Tensides, versetzt. Es wird 2 bis 3 Stunden nachgerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist.

Mit einer analog zu Beispiel 1b, 1c und 1d hergestellten Druckpaste werden auf Regeneratcellulose marineblaue bis schwarze Textildrucke ohne Griffverhärtung erhalten.

Vergleichsdrucke mit der gleichen Farbstofflösung ohne Tensidzusatz ergeben ein deutlich schlechteres Griffverhalten.

Anstelle des verwendeten Entschäumers können auch Ethylhexanol, Octanol, Triisobutylphosphat, Tributylphosphat, 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol in Substanz oder als Lösung in Glykol, Ethylhexanol, Butoxyethanol, Propylenglykol, Isopropanol oder Dipropylenglykol oder auch Mischungen der angeführten Entschäumer eingesetzt werden.

#### Beispiel 20

189 Teile einer Farbstofflösung, die 13,4% des Farbstoffes C.I. Reactive Black 5 und ca. 6,1% Farbstoff C.I. Reactive Orange 72 enthält, werden unter Rühren bei ca. 25°C nacheinander mit 2 Teilen eines Ethylenoxid-Propylenoxid-Polymerisationsproduktes, das 60% Polypropylenoxid (Molmasse 1750) und 40% EO im Molekül enthält,

5 Teilen ethoxyliertem Pflanzenöl + 40 EO,

1 Teil eines Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd und

2 Teilen einer Lösung eines wassermischbaren Entschäumers auf Basis von perfluorierten Alkylphosphinsäuren und Alkylphosphonsäure n versetzt. Es wird 2 bis 3 Stunden nachgerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist.

Mit einer analog zu Beispiel 1b und 1c hergestellten Druckpaste werden auf Regeneratcellulose marineblaue bis schwarze Textildrucke ohne Griffverhärtung erhalten.

Vergleichsdrucke mit der gleichen Farbstofflösung ohne Tensidzusatz ergeben ein deutlich schlechteres Griffverhalten.

#### Beispiel 21 bis 24

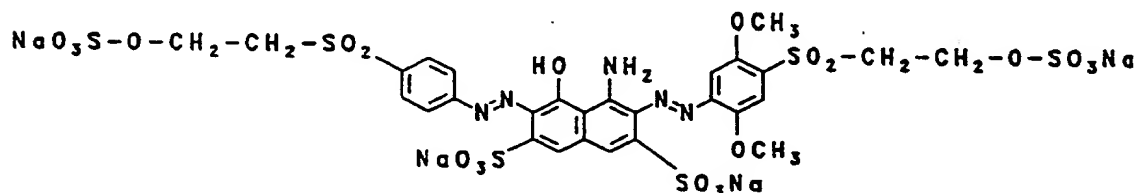
In analoger Weise wie in Beispiel 20 wird eine Reaktivschwarz-Farbstoffpräparation hergestellt, wobei anstelle des dort eingesetzten Tensids jeweils die folgenden Tenside verwendet werden:

Beispiel	Teile	Tensid	Anzahl EO-Einheiten
21	2	Ethoxyliertes Pflanzenöl	30 EO
22	2	Nonylphenolpolyglykolether	11 EO
23	2	Stearylalkoholpolyglykolether	20 EO
24	2	Ölsäurepolyglykolester	6 EO

Mit einer analog zu Beispiel 1b und 1c hergestellten Druckpaste werden auf Regeneratcellulose marineblaue bis schwarze Textildrucke mit ähnlich gutem Warengriff erhalten.

#### Beispiel 25

Zu 189 Teilen einer Farbstofflösung, die ca. 13% Farbstoff C.I. Reactive Blue 203:



enthält, werden unter Rühren bei ca. 25°C nacheinander 2 Teile eines Ethylenoxid-Propylenoxid-Polymerisationsproduktes, das 60% Polypropylenoxid (Molmasse 1750) und 40% EO im Molekül enthält, 6 Teile ethoxyliertes Pflanzenöl + 40 EO, 1 Teil eines Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfosäure mit Formaldehyd und 2 Teile einer Lösung eines wassermischbaren silikonfreien Entschäumers auf Basis von perfluorierten Alkylphosphinsäuren und Alkylphosphonsäuren zugegeben. Es wird 2 bis 3 Stunden nachgerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist.

Mit einer analog zu Beispiel 1b und 1c hergestellten Druckpaste werden auf Regeneratcellulose marineblaue Textildrucke ohne Griffverhärtung erhalten.

Vergleichsdrucke mit der gleichen Farbstofflösung ohne Tensidzusatz ergeben ein deutlich schlechteres Griffverhalten.

#### Beispiele 26 bis 29

In analoger Weise wie in Beispiel 25 wird eine Reaktivschwarz-Farbstoffpräparation hergestellt, wobei anstelle des dort eingesetzten nichtionogenen Tensids jeweils die folgenden Tenside verwendet werden:



Beispiel	Teile	Tensid	Anzahl EO-Einheiten
26	2	Ethoxyliertes Pflanzenöl	20 EO
27	2	Nonylphenolpolyglykolether	11 EO
28	2	Stearylalkoholpolyglykolether	18 EO
29	2	Ölsäurepolyglykolester	6 EO

Mit einer analog zu Beispiel 1b und 1c hergestellten Druckpaste werden auf Regeneratcellulose marineblaue bis schwarze Textildrucke mit ähnlich gutem Warengriff erhalten.

#### Beispiel 30

200 Teile einer Farbstofflösung, die 26% des Farbstoffes C.I. Reactive Black 5 und 23 Teile Kochsalz enthält, werden unter Rühren bei ca. 50°C nacheinander mit 4 Teilen eines Ethylenoxid-Propylenoxid-Polymerisationsproduktes, das 60% Polypropylenoxid (Molmasse 1750) und 40% EO im Molekül enthält, 3 Teilen ethoxyliertem Pflanzenöl + 40 EO, 4 Teilen Kondensationsprodukt aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd und 0,5 Teilen eines selbstemulgierbaren Pflanzenöls versetzt. Nach Zugabe von 15 Teilen Natriumsulfat, wasserfrei, wird unter Abkühlen auf ca. 30°C 2 bis 3 Stunden nachgerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Anschließend wird die Lösung sprühgetrocknet, wobei man ca. 100 g einer Farbstoffpräparation erhält, die bei Verwendung der handelsüblichen Stammverdickungen auf Alginatbasis im Einphasen-Reaktivdruck auf Cellulose marineblaue bis schwarze Textildrucke ohne Griffverhärtung ergeben.

Vergleichsdrucke mit der gleichen Farbstoffpräparation ohne Tensidzusätze ergeben ein deutlich schlechteres Griffverhalten.

Ersetzt man die 3 Teile des ethoxylierten Pflanzenöls + 40 EO durch  
 3 Teile ethoxyliertem Oleylalkohol + 23 EO oder  
 3 Teile eines Nonylphenolpolyglykolethers + 23 EO oder  
 3 Teile eines Isotridecylalkoholpolyglykolethers + 15 EO oder  
 3 Teile Kokosfettsäurepolyglykolesters + 10 EO oder  
 3 Teile Stearylpolyglykolethers + 25 EO oder  
 3 Teile Stearylpolyglykolethers + 50 EO,  
 so erhält man ebenfalls Textildrucke mit sehr gutem Griffverhalten.

#### Beispiel 31

200 Teile einer Farbstofflösung, die 26% des Farbstoffes C.I. Reactive Black 5 und 23 Teile Kochsalz enthält, werden unter Rühren bei ca. 50°C nacheinander mit 4 Teilen eines Ethylenoxid-Propylenoxid-Polymerisationsproduktes, das 60% Polypropylenoxid (Molmasse 1750) und 40% EO im Molekül enthält, 3 Teilen ethoxyliertem Pflanzenöl + 40 EO, 2 Teilen Polyacrylat mit einer mittleren Molmasse von 70 000, 6 Teilen Kondensationsprodukt aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, 0,5 Teilen 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol und 0,5 Teilen eines selbstemulgierbaren Pflanzenöls versetzt.

Nach Zugabe von 11 Teilen Natriumsulfat, wasserfrei, wird unter Abkühlen auf ca. 30°C 2 bis 3 Stunden nachgerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Anschließend wird die Lösung sprühgetrocknet, wobei man ca. 100 g einer Farbstoffpräparation erhält, die bei Verwendung der handelsüblichen Stammverdickungen auf Alginatbasis im Ein- und Zweiphasen-Reaktivdruck auf Cellulose marineblaue bis schwarze Textildrucke ohne Griffverhärtung ergeben. Vergleichsdrucke mit der gleichen Farbstoffpräparation ohne Tensidzusätze ergeben ein deutlich schlechteres Griffverhalten.

Ersetzt man die  
 3 Teile des ethoxylierten Pflanzenöls + 40 EO durch  
 3 Teile ethoxyliertes Oleylalkohol + 23 EO oder  
 3 Teile eines Nonylphenolpolyglykolethers + 23 EO oder  
 3 Teile eines Isotridecylalkoholpolyglykolethers + 20 EO oder  
 3 Teile Kokosfettsäurepolyglykolesters + 20 EO oder  
 3 Teile Stearylpolyglykolether + 25 EO oder  
 3 Teile Stearylpolyglykolether + 50 EO,  
 so erhält man ebenfalls Textildrucke mit sehr gutem Griffverhalten.

## Beispiel 32

- 190 Teile einer Farbstofflösung, die 13,4% des Farbstoffes C.I. Reactive Black 5 und ca. 6,1% Farbstoff C.I. Reactive Orange 72 enthält, werden unter Rühren bei ca. 25°C nacheinander mit 2 Teilen eines Ethylenoxid-Propylenoxid-Polymerisationsproduktes, das 60% Polypropylenoxid (Molmasse 1750) und 40% EO im Molekül enthält,
- 2 Teilen ethoxyliertem Pflanzenöl + 40 EO,  
 1 Teil Kokosfettsäurepolyglykolester + 8 EO,  
 1 Teil Kokosfettaikoholpolyglykolether + 8 EO,  
 1 Teil Stearinsäurepolyglykolester + 10 EO,  
 1 Teil Laurylalkoholpolyglykolphosphorsäureester und  
 2 Teilen Entschäumer, bestehend aus einer Lösung eines wassermischbaren Entschäumers auf Basis von perfluorierten Alkyl-Phosphin-1-Phosphonsäuren, versetzt. Es wird 2 bis 3 Stunden nachgerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist.
- Die so hergestellte Farbstoffpräparation ergibt auf Cellulose bei Verwendung der handelsüblichen Stammverdickungen auf Alginatbasis im Ein- und Zweiphasen-Reaktivdruck tiefe schwarze Textildrucke ohne Griffverhärtung.
- Vergleichsdrucke mit der gleichen Farbstofflösung ohne Tensidzusätze ergeben ein deutlich schlechteres Griffverhalten.
- Anstelle des im Beispiel verwendeten Entschäumers können auch Ethylhexanol, Octanol, Triisobutylphosphat, Tributylphosphat, 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol in Substanz oder als Lösung in Glykol, Ethylhexanol, Butoxyethanol, Propylenglykol, Isopropanol oder Dipropylenglykol oder auch Mischungen der angeführten Entschäumer eingesetzt werden.

## Beispiel 33

Man bedruckt ein textiles Material aus Cellulose mit einer Druckpaste, die durch intensives Verrühren der unten angegebenen Bestandteile bei Raumtemperatur hergestellt worden ist:

- |           |   |
|-----------|---|
| 140—180 g | Farbstoffpräparation nach Beispiel 1    |
| 120 g     | Harnstoff                               |
| 150 g     | entmineralisiertes Wasser, 40°C         |
| 450 g     | Stammverdickung                         |
| 50 g      | Nitrobenzol-sulfosaures-Na              |
| 25 g      | Natriumbicarbonat                       |
| 65—25 g   | Ausgleich (Wasser oder Stammverdickung) |
| 1 000 g   |   |
- Stammverdickung:
- |          |  |
|----------|--|
| 909,88 g | kaltes entmineralisiertes Wasser   |
| 5,00 g   | kondensierte Phosphate, z. B. Calgon   |
| 0,12 g   | Konservierungsmittel auf Basis von Di-thiocarbamaten + Benzimidazol-Derivate |
| 15,00 g  | Na-Alginat, hochviskos   |
| 70,00 g  | Na-Alginat, niedrigviskos  |
| 1 000 g  |  |

Man trocknet das bedruckte Material 2 bis 5 Min. bei 120°C. Zur Fixierung des aufgedruckten Farbstoffs wird die behandelte Ware 8 Min. bei 102°C gedämpft, danach mit Wasser gespült, neutral geseift und schließlich fertiggestellt. Man erhält nach obigem Druckrezept auf textilen Materialien aus Viskose einen weichen Warengriff.

## Patentansprüche

- Verfahren zur Vermeidung der Griffverhärtung beim Bedrucken oder Färben von cellulosehaltigen textilen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß das Bedrucken oder Färben des textilen Materials mit einer Farbstoffpräparation durchgeführt wird, die im wesentlichen aus einem oder mehreren Reaktivfarbstoffen mit mindestens zwei Reaktivgruppen, 0,5 bis 10 Gew.-% eines Tensids und 0 bis 10 Gew.-% eines Entschäumungsmittels oder Entschäumungsmittelgemisches besteht, jeweils bezogen auf das Gewicht des oder der Reaktivfarbstoffe.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bedrucken oder Färben mit einer Farbstoffpräparation durchgeführt wird, die im wesentlichen aus einem oder mehreren Reaktivfarbstoffen mit mindestens zwei Reaktivgruppen, 1 bis 7 Gew.-% eines C<sub>8</sub>—C<sub>22</sub>-Fettalkohols, eines gesättigten oder ungesättigten C<sub>8</sub>—C<sub>22</sub>-Monoalkohol-polyglykolethers mit insgesamt 2 bis 40 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten, eines Kondensationsproduktes aus einer gesättigten oder ungesättigten C<sub>8</sub>—C<sub>22</sub>-Fettsäure mit 2 bis 40 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten, eines Kondensationsproduktes aus einem

gesättigten oder ungesättigtem  $C_8$ — $C_{22}$ -Fettamin oder  $C_8$ — $C_{22}$ -Fettsäureamid mit jeweils 2 bis 40 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten, eines Kondensationsproduktes aus einem  $C_4$ — $C_{12}$ -Alkylphenol oder aus Phenylphenol mit jeweils 2 bis 40 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten, eines Blockpolymerisates aus 10 bis 50 Gew.-% Ethylenoxid-Einheiten und 90 bis 50 Gew.-% Propylenoxid-Einheiten mit einem Molekulargewicht von 250 bis 5000, eines  $C_{12}$ — $C_{18}$ -Alkyl-N-methylgluconamids oder eines Gemisches der genannten Verbindungen und 0,1 bis 6 Gew.-% eines Acetylendiols, Ethylhexanol, Octanol, eines  $C_1$ — $C_4$ -Alkylphosphorsäureesters, einer perfluorierten  $C_6$ — $C_{10}$ -Alkylphosphinsäure, einer perfluorierten  $C_6$ — $C_{10}$ -Alkylphosphonsäure, eines Silicons oder einer Mischung der genannten Entschäumungsmittel besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bedrucken oder Färben mit einer Farbstoffpräparation durchgeführt wird, die im wesentlichen aus einem Monoazo-, Disazo- oder Trisazofarbstoff oder einem Metallkomplex der genannten Azofarbstoffe, einem Anthrachinon-, Kupferformazan-, Phthalocyanin-, Stilben-, Cumarin- oder Triphenylmethanfarbstoff, zu 1 bis 7 Gew.-% aus einem Kokosfettalkoholpolyglykolether mit 5 bis 20 Ethylenoxid-Einheiten, Stearylalkoholpolyglykolether mit 5 bis 50 Ethylenoxid-Einheiten, Oleylalkoholpolyglykolether mit 2 bis 23 Ethylenoxid-Einheiten, Isotridecylalkoholpolyglykolether mit 3 bis 15 Ethylenoxid-Einheiten, Kokosfettsäurepolyglykolester mit 5 bis 20 Ethylenoxid-Einheiten, Stearinsäurepolyglykolester mit 5 bis 20 Ethylenoxid-Einheiten, Ölsäurepolyglykolester mit 5 bis 20 Ethylenoxid-Einheiten, Laurylalkoholpolyglykolphosphorsäureester, Rizinusölpolyglykolester mit 10 bis 40 Ethylenoxid-Einheiten, Nonylphenolpolyglykolether mit 5 bis 25 Ethylenoxid-Einheiten, einem Blockpolymerisat, das zu 10 bis 50 Gew.-% aus Ethylenoxid- und zu 50 bis 90 Gew.-% aus Propylenoxid-Einheiten besteht und ein Molekulargewicht von 250 bis 5000, vorzugsweise 350 bis 2500, hat, oder einem  $C_{12}$ — $C_{16}$ -Alkyl-N-methylgluconamid, und zu 0,1 bis 6 Gew.-% aus 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol, Tri-n-butylphosphat, Tri-isobutylphosphat, Ethylhexanol oder Octanol besteht.

4. Reaktivfarbstoffpräparation, bestehend im wesentlichen aus einem oder mehreren Reaktivfarbstoffen mit mindestens zwei Reaktivgruppen, 0,5 bis 10 Gew.-% eines Tensids und 0,05 bis 10 Gew.-% eines Entschäumungsmittels oder eines Entschäumungsmittelgemisches, jeweils bezogen auf das Gewicht des oder der Reaktivfarbstoffe(s).

5. Reaktivfarbstoffpräparation nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Tensid ein  $C_8$ — $C_{22}$ -Fettalkohol, ein gesättigter oder ungesättigter  $C_8$ — $C_{22}$ -Monoalkoholpolyglykolether mit insgesamt 2 bis 40 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten, ein Kondensationsprodukt aus einer gesättigten oder ungesättigten  $C_8$ — $C_{22}$ -Fettsäure mit 2 bis 40 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten, ein Kondensationsprodukt aus einem gesättigten oder ungesättigten  $C_8$ — $C_{22}$ -Fettamin oder  $C_8$ — $C_{22}$ -Fettsäureamid mit insgesamt 2 bis 40 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten, ein Kondensationsprodukt aus einem  $C_4$ — $C_{12}$ -Alkylphenol oder aus Phenylphenol mit insgesamt 2 bis 40 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten, ein Blockpolymerisat aus 10 bis 50 Gew.-% Ethylenoxid-Einheiten und 90 bis 50 Gew.-% Propylenoxid-Einheiten mit einem Molekulargewicht von 250 bis 5000, ein  $C_{12}$ — $C_{18}$ -Alkyl-N-methylgluconamid oder ein Gemisch der genannten Verbindungen ist.

6. Reaktivfarbstoffpräparation nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Tensid ein Kokosfettalkoholpolyglykolether mit 5 bis 20 Ethylenoxid-Einheiten, Stearylalkoholpolyglykolether mit 5 bis 50 Ethylenoxid-Einheiten, Oleylalkoholpolyglykolether mit 2 bis 23 Ethylenoxid-Einheiten, Isotridecylalkoholpolyglykolether mit 3 bis 15 Ethylenoxid-Einheiten, Kokosfettsäurepolyglykolester mit 5 bis 20 Ethylenoxid-Einheiten, Stearinsäurepolyglykolester mit 5 bis 20 Ethylenoxid-Einheiten, Ölsäurepolyglykolester mit 5 bis 20 Ethylenoxid-Einheiten, Laurylalkoholpolyglykolphosphorsäureester, Rizinusölpolyglykolester mit 10 bis 40 Ethylenoxid-Einheiten, Nonylphenolpolyglykolether mit 5 bis 25 Ethylenoxid-Einheiten, ein Blockpolymerisat, das zu 10 bis 50 Gew.-% aus Ethylenoxid- und zu 50 bis 90 Gew.-% aus Propylenoxid-Einheiten besteht und ein Molekulargewicht von 250 bis 5000, vorzugsweise 350 bis 2500, hat, oder ein  $C_{12}$ — $C_{16}$ -Alkyl-N-methylgluconamid ist.

7. Reaktivfarbstoffpräparation nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Entschäumungsmittel 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol, Tri-n-butylphosphat, Tri-isobutylphosphat, Ethylhexanol, Octanol oder eine Mischung der genannten Verbindungen ist.

8. Reaktivfarbstoffpräparation nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die Reaktivfarbstoff(e) ein Monoazo-, Disazo- oder Trisazofarbstoff oder ein Metallkomplex der genannten Azofarbstoffe, ein Anthrachinon-, Kupferformazan-, Phthalocyanin-, Stilben-, Cumarin- oder Triphenylmethanfarbstoff ist (sind).

9. Verfahren zur Herstellung einer Reaktivfarbstoffpräparation nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die einzelnen Komponenten miteinander homogen vermischt und die erhaltene Mischung gegebenenfalls einer Sprühtrocknung oder Sprühgranulierung unterwirft.

10. Verwendung einer Reaktivfarbstoffpräparation nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 8 zum Färben von cellulosehaltigen Textilmaterialien, vorzugsweise von solchen aus Regeneratcellulose.

11. Druckpaste bestehend im wesentlichen aus einer Reaktivfarbstoffpräparation nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 8 und einer Alginatverdickung.

12. Verfahren zur Herstellung einer Druckpaste nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Tenside und Entschäumungsmittel zunächst einer Alginat-Stammverdickung zusetzt und anschließend mit dem oder den Reaktivfarbstoffen mischt, oder indem man die Reaktivfarbstoffpräparation mit einer Alginatverdickung mischt.

13. Verwendung einer Druckpaste nach Anspruch 11 zum Bedrucken von Cellulosehaltigen Textilmaterialien, vorzugsweise von solchen aus Regeneratcellulose.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65